

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-122612  
(P2001-122612A)

(43) 公開日 平成13年5月8日 (2001.5.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 1 B 33/154		C 0 1 B 33/154	4 G 0 7 2
C 0 8 F 4/02		C 0 8 F 4/02	4 J 0 1 5

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-306047	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(22) 出願日	平成11年10月27日 (1999.10.27)	(72) 発明者	森 広雄 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式 会社内
		(72) 発明者	平野 八朗 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式 会社内
		(72) 発明者	田中 正治 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式 会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 球状シリカ粒子とその製造方法および触媒担体

(57) 【要約】

【課題】 低強度で比表面積が大きく、表面に陥没や亀裂のない、特にオレフィン重合用の触媒担体として最適な球状のシリカ粒子を得る。

【解決手段】 シリカ粒子の凝集体であって、粒子直径が  $d(\mu\text{m})$  の粒子について測定した引張り強度  $S(\text{MPa})$  が  $39.2 \times \exp(-0.03 \times d)$  (MPa) 以下であり、平均粒子直径が  $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 、比表面積が  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  以上である球状シリカ粒子。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】シリカ粒子の凝集体であって、粒子直径が $d$  ( $\mu\text{m}$ ) の粒子について測定した引張り強度 $S$  (MPa) が下記式1で与えられる $S_t$  (MPa) 以下であり、平均粒子直径が $1\sim 200\mu\text{m}$ 、比表面積が $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする球状シリカ粒子。  
 $S_t = 39.2 \times \exp(-0.03 \times d) \cdots \text{式1}$

【請求項2】ケイ酸アルカリと酸との混合溶液に、平均粒子直径が $0.05\sim 3.0\mu\text{m}$ のシリカゲル粒子を分散させ、この分散液を噴霧して液滴化し、その液滴を気体中で加熱し、この液滴中のケイ酸アルカリと酸との混合溶液の部分をゲル化し、ゲル化が実質的に終了した時点での、球状粒子と接触している気体の温度を $60\sim 200^\circ\text{C}$ とし、相対湿度を $20\%$ 以上とする請求項1記載の球状シリカ粒子の製造方法。

【請求項3】請求項1記載の球状シリカ粒子からなるオレフィン重合用触媒担体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規の球状シリカ粒子およびその製造方法、さらにそれをを用いた高収率のオレフィン重合用触媒担体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】球状シリカ粒子は、その粒子径、細孔構造、表面物性の多様性から、触媒、触媒担体、顔料、充填剤、吸着剤、乾燥剤などに幅広く使用されている。例えば、触媒担体としては、オレフィンの重合用触媒担体としても使用されている。この場合、シリカ粒子に担持された触媒表面で重合したポリオレフィンは、シリカ粒子を崩壊しながら成長していくことが知られており、オレフィン重合触媒担体としては、低強度のシリカ粒子が望ましい。また、生成するポリマーの形状は担体の形状と相似するので担体の形状としては球形が好ましい。

【0003】このため、従来から、シリカ粒子を凝集させた低強度の球状シリカ粒子がオレフィン重合触媒担体として用いられているが、例えば粒子径が大きく比表面積が比較的小さく、担持する触媒の分散性が低いものしか得られておらず、低強度で高比表面積かつ中実で表面に陥没や亀裂のない球状の担体が求められていた。

【0004】すなわち、球状シリカ粒子の一般的な製造方法としては、ケイ酸ナトリウム水溶液やケイ酸アルキルを相溶性のない溶媒中で乳化し、酸、アルカリ、水などでゲル化するなどの乳化法がよく知られている。この方法では中実で陥没のない球状シリカ粒子が比較的容易に得られるが、一般的には強度の高い粒子を得ることをめざしている。また、ケイ酸アルカリ水溶液と鉍酸を反応させてシリカゾルとし、これを二流体ノズルなどで噴霧造粒、乾燥して球状シリカ粒子を得る方法が知られているが、この方法では、球状粒子は容易に得られるが、陥没のある粒子や中空の粒子が生成しやすく、中実で陥

没や亀裂のない球状のシリカ粒子を得ることは困難である。このように、オレフィン重合用触媒担体として球状シリカにかかる期待はあったが望ましい物性値を満足するものは製造上の問題もあり、得られていなかった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低強度で、比表面積が大きく、かつ中実で、陥没や亀裂がない球状のシリカ粒子とその製造方法、および特にオレフィン触媒担体として用いたときは重合速度が大きい球状シリカ粒子担体を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような課題を解決すべくなされたものであり、第一の発明は、シリカ粒子の凝集体であって、粒子直径が $d$  ( $\mu\text{m}$ ) の粒子について測定した引張り強度 $S$  (MPa) が下記式1で与えられる $S_t$  (MPa) 以下であり、平均粒子直径が $1\sim 200\mu\text{m}$ 、比表面積が $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする球状シリカ粒子である。

$S_t = 39.2 \times \exp(-0.03 \times d) \cdots \text{式1}$

【0007】また、第二の発明は、ケイ酸アルカリと酸との混合溶液に、平均粒子直径が $0.05\sim 3.0\mu\text{m}$ のシリカゲル粒子を分散させ、この分散液を噴霧して液滴化し、その液滴を気体中で加熱し、この液滴中のケイ酸アルカリと酸との混合溶液の部分をゲル化し、ゲル化が実質的に終了した時点での、球状粒子と接触している気体の温度を $60\sim 200^\circ\text{C}$ とし、相対湿度を $20\%$ 以上とする第一の発明の球状シリカ粒子の製造方法である。そして、第三の発明は、第一の発明の球状シリカ粒子からなるオレフィン重合用触媒担体である。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明を以下詳細に説明するが、本発明の球状粒子は特定された低い強度を有し、まずその引張り強度の定義は次による。すなわち、特定の粒子1個についての引張り強度 $S$  (MPa) は、日本鉍業会誌81巻1024～1030頁(1965)に示されているような、 $S = 27 \times P / (\pi \times d^2)$  で与えられる。ここで、 $P$ は粒子が崩壊したときの荷重(N)、 $d$ は測定した粒子の粒子直径(mm)である。

【0009】ここで、 $P$ および $d$ の測定方法は次による。なお、測定装置としては種々あるが、島津製作所製微小圧縮試験機MCTM-500などが適切である。  
 $P$ の測定方法：測定対象粒子に圧子を通して荷重をかけ、荷重(N)を変化させながら変位( $\mu\text{m}$ )との相関データを採取し、粒子崩壊により変位が急激に変化する荷重を測定する。

$d$ の測定方法：顕微鏡を見ながら、測定対象粒子の大きさを2本のスケールを粒子の両端に手で合わせることで、粒子径を自動計測する。

【0010】本発明は、このような測定方法におけるシリカ粒子の凝集体としての引張り強度 $S$ が、式1で与え

られる $S_t$ の値以下である。これは、この値を超えるとオレフィン触媒担体として使用したとき粒子の崩壊が起こりにくく、重合速度が小さくなる恐れがあるからである。望ましい引張り強度 $S$ は、 $S_t$ の75%以下である。一方で、あまりにも強度がなさすぎても取扱いが困難であるので、 $S_t$ の20%以上であるものが好ましい。

【0011】このように本発明は低強度粒子を目的としており、上記の測定方法から分かるように、引張り強度を低くするためには粒子径を大きくすればよいが、粒子径が大きすぎると、一方ではシリカ単位重量当りの外表面積の減少に起因して、シリカ単位重量当りの触媒担持能力が低下し、十分な重合速度が得られなくなり、本発明の目的を達成できない。

【0012】そこで、本発明では粒子を球状の凝集体とし、その平均粒子直径を1~200 $\mu\text{m}$ 、比表面積を400 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上と規定し、全く新規なシリカ粒子として提供している。ここで球状の凝集体とは、多数のシリカ粒子の集まったものをいう。このような球状の凝集体は、易崩壊性でかつ流動性が良好であり、特定の物性を備えた新規なシリカ粒子の提供を可能とする。

【0013】本発明で、平均粒子直径が1~200 $\mu\text{m}$ のシリカ粒子とは、多数のシリカ粒子の集まった凝集体が、この範囲にあるものをいう。平均粒子直径が1 $\mu\text{m}$ より小さいと、粒子の強度が過大となり、これに触媒を担持して使用したとき、粒子の崩壊が起こりにくく、例えばオレフィン重合用触媒として使用したときなど触媒表面で重合したポリオレフィンの成長速度を阻害する可能性が高くなるので好ましくない。平均粒子直径が200 $\mu\text{m}$ より大きくなると、シリカ単位重量当り外表面積の減少に起因してシリカ単位重量当りの触媒担持量の低減を招き、十分な重合速度が得られなくなる可能性が高くなるので好ましくない。

【0014】平均粒子直径は、重合方法、重合装置、操作方法などにより適宜選択できるので、10~100 $\mu\text{m}$ とすることがより望ましい。なお、個々の粒子そのものがあまり大きすぎると平均粒子直径がこの範囲であっても、輸送または搬送時に粒子の破碎、粉化を招いたり、シート状に成形した場合に粗粒に起因する表面欠点の発生などの弊害が出てくるので、50 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0015】また、比表面積は400 $\text{m}^2/\text{g}$ を下回ると、触媒担体として使用するとき担持する触媒粒子が凝集し、重合速度が小さくなる恐れがあるので好ましくない。さらに望ましい範囲は500 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。

【0016】つぎに、第二の発明であるこのような新規なシリカ粒子の製造法について説明する。すなわち、このようなシリカ粒子は、ケイ酸アルカリと酸との混合溶液に、平均粒子直径が0.05~3.0 $\mu\text{m}$ のシリカゲル粒子を分散させ、この分散液を噴霧して液滴化し、そ

の液滴を気体中で加熱し、この液滴中のケイ酸アルカリと酸との混合溶液の部分をゲル化し、ゲル化が実質的に終了した時点での、球状粒子と接触している気体の温度を60~200℃とし、相対湿度を20%以上にしておくことにより好適に製造できる。

【0017】ケイ酸アルカリと酸との混合溶液に分散させるシリカゲル粒子は、平均粒子直径が0.05~3.0 $\mu\text{m}$ であることが必要である。シリカゲル粒子の平均粒子直径が0.05 $\mu\text{m}$ より小さい場合は、得られる球状シリカ粒子の機械的強度が低く、製造中に崩壊し、不定形の粒子が生成しやすいので不適當である。シリカゲル粒子の平均粒子直径が3.0 $\mu\text{m}$ より大きい場合も同様に、得られる球状シリカ粒子の機械的強度が低く、また、不定形の粒子が生成しやすいので不適當である。シリカゲル粒子の平均粒子直径のより好ましい範囲は0.1~1.0 $\mu\text{m}$ である。

【0018】本発明の製造方法において、ケイ酸アルカリと酸との混合溶液は、加熱によりケイ酸アルカリが加水分解し、さらに加水分解生成物であるケイ酸の重合が進行して、ゲル化する。本発明の製造方法により得られる球状シリカ粒子では、ケイ酸アルカリと酸との混合溶液から生成したゲルが、分散液中のシリカゲル粒子を結合するマトリックスとなる。本明細書では、以下、ケイ酸アルカリと酸との混合溶液にシリカゲル粒子が分散した分散液を、複合分散液という。

【0019】ケイ酸アルカリと酸との混合溶液を用いずに、シリカゲル粒子だけの分散液を液滴化して乾燥した場合、または、ケイ酸アルカリと酸との混合溶液のかわりにシリカゾルを用いこれにシリカゲル粒子を混合して液滴化して乾燥した場合も、球状シリカゲル粒子が得られる。これらの方法では、ゲル化は主として溶媒の蒸発により起こるので、条件をよく制御しないと、溶媒の蒸発に伴って分散液中のシリカゲル粒子が液滴表面に移動し、球状シリカ粒子が中空化しやすく、陥没や亀裂が発生しやすい。

【0020】これに対し、本発明では、ケイ酸アルカリの加水分解およびケイ酸の重合によりゲル化する。この段階で溶媒の蒸発が起こることもあるが、主として加熱によって化学反応が促進されてゲル化するので、大きな体積変化を伴わず、球状シリカ粒子が中空化しにくく、陥没や亀裂の発生が抑制される。

【0021】したがって、加熱によるゲル化速度が、溶媒の蒸発速度よりも相対的に速い条件を採用することが好ましい。すなわち、加熱によるゲル化速度と、溶媒の蒸発速度の相対速度の調整が重要である。液滴からの溶媒の蒸発速度は、加熱温度が高くなると速くなり、液滴周囲の溶媒蒸気圧が高くなると遅くなる。

【0022】複合分散液の液滴を気体中で加熱するときの温度としては、ゲル化が実質的に終了した時点で、球状粒子と接触している気体の温度が60~200℃であ

られる $S_t$ の値以下である。これは、この値を超えるとオレフィン触媒担体として使用したとき粒子の崩壊が起こりにくく、重合速度が小さくなる恐れがあるからである。望ましい引張り強度 $S$ は、 $S_t$ の75%以下である。一方で、あまりにも強度がなさすぎても取扱いが困難であるので、 $S_t$ の20%以上であるものが好ましい。

【0011】このように本発明は低強度粒子を目的としており、上記の測定方法から分かるように、引張り強度を低くするためには粒子径を大きくすればよいが、粒子径が大きすぎると、一方ではシリカ単位重量当りの外表面積の減少に起因して、シリカ単位重量当りの触媒担持能力が低下し、十分な重合速度が得られなくなり、本発明の目的を達成できない。

【0012】そこで、本発明では粒子を球状の凝集体とし、その平均粒子直径を $1\sim 200\mu\text{m}$ 、比表面積を $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上と規定し、全く新規なシリカ粒子として提供している。ここで球状の凝集体とは、多数のシリカ粒子の集まったものをいう。このような球状の凝集体は、易崩壊性でかつ流動性が良好であり、特定の物性を備えた新規なシリカ粒子の提供を可能とする。

【0013】本発明で、平均粒子直径が $1\sim 200\mu\text{m}$ のシリカ粒子とは、多数のシリカ粒子の集まった凝集体が、この範囲にあるものをいう。平均粒子直径が $1\mu\text{m}$ より小さいと、粒子の強度が過大となり、これに触媒を担持して使用したとき、粒子の崩壊が起こりにくく、例えばオレフィン重合用触媒として使用したときなど触媒表面で重合したポリオレフィンの成長速度を阻害する可能性が高くなるので好ましくない。平均粒子直径が $200\mu\text{m}$ より大きくなると、シリカ単位重量当り外表面積の減少に起因してシリカ単位重量当りの触媒担持量の低減を招き、十分な重合速度が得られなくなる可能性が高くなるので好ましくない。

【0014】平均粒子直径は、重合方法、重合装置、操作方法などにより適宜選択できるので、 $10\sim 100\mu\text{m}$ とすることがより望ましい。なお、個々の粒子そのものがあまり大きすぎると平均粒子直径がこの範囲であっても、輸送または搬送時に粒子の破碎、粉化を招いたり、シート状に成形した場合に粗粒に起因する表面欠点の発生などの弊害が出てくるので、 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0015】また、比表面積は $400\text{m}^2/\text{g}$ を下回ると、触媒担体として使用するとき担持する触媒粒子が凝集し、重合速度が小さくなる恐れがあるので好ましくない。さらに望ましい範囲は $500\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。

【0016】つぎに、第二の発明であるこのような新規なシリカ粒子の製造法について説明する。すなわち、このようなシリカ粒子は、ケイ酸アルカリと酸との混合溶液に、平均粒子直径が $0.05\sim 3.0\mu\text{m}$ のシリカゲル粒子を分散させ、この分散液を噴霧して液滴化し、そ

の液滴を気体中で加熱し、この液滴中のケイ酸アルカリと酸との混合溶液の部分をゲル化し、ゲル化が実質的に終了した時点で、球状粒子と接触している気体の温度を $60\sim 200^\circ\text{C}$ とし、相対湿度を20%以上にしておくことにより好適に製造できる。

【0017】ケイ酸アルカリと酸との混合溶液に分散させるシリカゲル粒子は、平均粒子直径が $0.05\sim 3.0\mu\text{m}$ であることが必要である。シリカゲル粒子の平均粒子直径が $0.05\mu\text{m}$ より小さい場合は、得られる球状シリカ粒子の機械的強度が低く、製造中に崩壊し、不定形の粒子が生成しやすいので不適當である。シリカゲル粒子の平均粒子直径が $3.0\mu\text{m}$ より大きい場合も同様に、得られる球状シリカ粒子の機械的強度が低く、また、不定形の粒子が生成しやすいので不適當である。シリカゲル粒子の平均粒子直径のより好ましい範囲は $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ である。

【0018】本発明の製造方法において、ケイ酸アルカリと酸との混合溶液は、加熱によりケイ酸アルカリが加水分解し、さらに加水分解生成物であるケイ酸の重合が進行して、ゲル化する。本発明の製造方法により得られる球状シリカ粒子では、ケイ酸アルカリと酸との混合溶液から生成したゲルが、分散液中のシリカゲル粒子を結合するマトリックスとなる。本明細書では、以下、ケイ酸アルカリと酸との混合溶液にシリカゲル粒子が分散した分散液を、複合分散液という。

【0019】ケイ酸アルカリと酸との混合溶液を用いずに、シリカゲル粒子だけの分散液を液滴化して乾燥した場合、または、ケイ酸アルカリと酸との混合溶液のかわりにシリカゾルを用いこれにシリカゲル粒子を混合して液滴化して乾燥した場合も、球状シリカゲル粒子が得られる。これらの方法では、ゲル化は主として溶媒の蒸発により起こるので、条件をよく制御しないと、溶媒の蒸発に伴って分散液中のシリカゲル粒子が液滴表面に移動し、球状シリカ粒子が中空化しやすく、陥没や亀裂が発生しやすい。

【0020】これに対し、本発明では、ケイ酸アルカリの加水分解およびケイ酸の重合によりゲル化する。この段階で溶媒の蒸発が起こることもあるが、主として加熱によって化学反応が促進されてゲル化するので、大きな体積変化を伴わず、球状シリカ粒子が中空化しにくく、陥没や亀裂の発生が抑制される。

【0021】したがって、加熱によるゲル化速度が、溶媒の蒸発速度よりも相対的に速い条件を採用することが好ましい。すなわち、加熱によるゲル化速度と、溶媒の蒸発速度の相対速度の調整が重要である。液滴からの溶媒の蒸発速度は、加熱温度が高くなると速くなり、液滴周囲の溶媒蒸気圧が高くなると遅くなる。

【0022】複合分散液の液滴を気体中で加熱するときの温度としては、ゲル化が実質的に終了した時点で、球状粒子と接触している気体の温度が $60\sim 200^\circ\text{C}$ であ

ることが好ましい。ゲル化が実質的に終了した時点とは、複分散液中のケイ酸アルカリと酸との混合溶液の流動性がなくなった時点を用いる。気体温度が60℃より低い場合は、加熱によるゲル化が不十分で、生成する球状粒子の強度が弱くなるおそれがあるので好ましくない。気体温度が200℃より高い場合は、エネルギーの利用効率が低下するなどの理由で好ましくない。

【0023】本発明の製造方法においては、液滴がゲル化する間に溶媒が急激に蒸発すると、得られるシリカ粒子の形状が球状でなくなるおそれがある。このため、溶媒が水である場合には、気体中で加熱する際に、気体中の水蒸気圧を高くすることが好ましい。ゲル化が実質的に終了した時点で、球状粒子と接触している気体の相対湿度は、20%以上であることが望ましい。

【0024】この時点の相対湿度が30%以上である場合はさらに好ましい。球状シリカ粒子の物性という観点では、相対湿度の上限はないが、湿度が高い場合は、製造装置内における不都合な結露などの問題が生じるおそれがあるので、ゲル化が実質的に終了した時点で、球状粒子と接触している気体の相対湿度は80%以下であることが好ましい。

【0025】また、複分散液の液滴からの溶媒の蒸発を制御するために、分散液中に溶媒の蒸気圧を低下させる物質を含有させることもできる。溶媒が水である場合には、その水の共存塩濃度を高くしたり、水よりも沸点の低い有機物を混合するのが好ましい。この場合、共存塩濃度や、水よりも沸点の低い有機物の添加量を変えることにより、液滴からの水分の蒸発速度を調節できる。

【0026】特に、溶媒の水中に、沸点が水より低い有機物を水の5重量%以上溶解させることが好ましい。この有機物の量が5重量%に満たない場合は、蒸気圧を低下させる効果が不十分である。また、この有機物は使用する濃度において水に完全に溶解することが好ましい。具体的には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、アセトンなどを好適に使用できる。

【0027】複分散液に分散するシリカゲル粒子は、ケイ酸ナトリウムなどのケイ酸アルカリと硫酸などの酸との反応により得られるシリカゲル、ケイ酸アルキルまたはポリケイ酸アルキルの加水分解によって得られるシリカゲルなどを使用できる。気相法で合成されたシリカゲルや、ホワイトカーボンと称される水和ケイ酸も使用できる。このシリカゲル粒子は、複分散液中ではヒドロゲルであるが、シリカキセロゲルを分散させてもよい。

【0028】シリカゲルの合成の段階で、pH、共存イオン量、温度などを調整することにより平均粒子直径が0.05~3.0μmのシリカゲル粒子を製造できる。また、より大きな粒子径のシリカゲルを、媒体攪拌ミル、コロイドミル、湿式ボールミルなどの湿式粉砕法、

ジェットミル、乾式ボールミルなどの乾式粉砕法などで処理して粒径を調整してもよい。特に、上記の粒子径の範囲の粒子が容易に得られる点、不純物の混入が少ない点で、媒体攪拌ミルの使用が好ましい。複分散液にした後で、上記の粉砕手段を用いて、複分散液中のシリカゲル粒子を所望の粒径に調整してもよい。

【0029】ケイ酸アルカリとしては、ケイ酸ナトリウムが好ましく、所望の特性に応じて種々のケイ酸とナトリウムのモル比のケイ酸ナトリウムを使用できる。ケイ酸アルカリと混合する酸は特に限定されないが、硫酸を用いるのが好ましい。

【0030】複分散液を作製するに当たっては、ケイ酸アルカリと酸との混合溶液を調製した後で、シリカゲル粒子を分散させてもよいが、シリカゲル粒子をケイ酸アルカリの溶液または酸の溶液のいずれかに分散させた後で、他方の混合溶液成分を混合してもよい。これらの混合割合は、混合溶液中のケイ酸成分とシリカゲル粒子をそれぞれSiO<sub>2</sub>に換算して、混合溶液中のケイ酸成分とシリカゲル粒子の合計量に対し、混合溶液中のケイ酸成分がSiO<sub>2</sub>として5~50重量%であるのが好ましい。より好ましい範囲は、混合溶液中のケイ酸成分が10~30重量%である。

【0031】ケイ酸アルカリと酸との混合溶液は、濃度、pH、共存塩濃度を変えることで加熱によるゲル化速度を調整できる。一般に、濃度を高くするとゲル化速度は速くなる。また、pHが0~6の範囲では、室温付近でのゲル化速度は速くないが、それ以外のpHの範囲ではゲル化速度が速くなる。共存塩濃度は、高いほどゲル化速度は速くなる。いずれの条件でも、温度を上げるにしたがってゲル化速度が大きくなる。

【0032】複分散液を液滴化する方法としては、回転円盤方式、二流体ノズル方式、加圧ノズル方式、二流体加圧ノズル方式、静電方式などの公知の噴霧装置を使用できる。このときの液滴径は、所望の球状シリカ粒子の粒子径および複分散液の固形分濃度に応じて選択するが、1~200μmが好ましい。液滴を加熱する手段は、熱風による方法、加熱した筒の中を通す方法、赤外線加熱、誘電加熱などがある。

【0033】本発明により得られた球状シリカ粒子は、ケイ酸アルカリと酸との反応により生成した塩が含まれるので、これを洗浄して除去するのが好ましい。洗浄後は、乾燥し、必要に応じて焼成処理などを行う。細孔特性を制御するなどの目的で、製造工程の適当な段階で、熟成処理を行うこともできる。

【0034】つぎに第三の発明について説明すると、本発明の球状シリカ粒子は、このように低強度で比表面積が大きいので触媒担体として用いることに適しており、特にオレフィンの重合用触媒担体として使用することによりその重合速度を大きくできる。

【0035】まず本発明の球状シリカ粒子は、公知のオ

レフィン重合触媒を担持する担体と比べても何らの制限を受けることなく使用できる。すなわち担持するオレフィン重合触媒としては公知の触媒を使用でき、その例としては、酸化クロムなどのクロム系触媒、塩化マグネシウム、塩化チタンなどのチーグラー系触媒、ジルコニウムなどのメタロセン触媒などが挙げられる。また、重合方法としても公知のスラリー法、バルク法、気相法、溶液法などが好適に使用できる。さらに重合条件についても何らの制限はない。

【0036】本発明のシリカ粒子は、このようにオレフィン重合触媒担体としての用途が最も有用であるが、易崩壊性、高い比表面積を利用した化粧品、塗料などの充填剤として、また、中実かつ表面に陥没や亀裂のないシリカ粒子として広く使用できる。

【0037】

【実施例】【測定方法】分散液中のシリカ粒子と、噴霧加熱処理後のシリカ粒子の平均粒子直径は、それぞれ日機装社製の商品名マイクロトラックUPAおよびマイクロトラックHRA X100で測定した。粒子形状は走査型電子顕微鏡と光学顕微鏡で観察し評価した。比表面積は、窒素吸着法により窒素相対圧0~0.99で測定した結果を、BET法で解析して求めた。測定には、カンタクローム社製、商品名カンタクロームオートソープを採用した。

【0038】「例1（実施例）」ケイ酸ナトリウムと硫酸と反応させ、さらに洗浄してシリカヒドロゲル分散液を得た。この分散液を、120℃で乾燥すると、細孔容積は0.45 cm<sup>3</sup>/g、比表面積は745 m<sup>2</sup>/gのシリカキセロゲルが得られる。このシリカヒドロゲル分散液を、0.5 mmジルコニアビーズを充填したサンドミルで湿式粉碎し、平均粒子直径が0.3 μmのシリカ分散液を得た。固形分濃度は12重量%であった。

【0039】このシリカ分散液6.5 kgに25重量%硫酸182 gを加え、さらにSiO<sub>2</sub>濃度23.36%、Na<sub>2</sub>O濃度7.83%のケイ酸ナトリウム117 gを強力に攪拌しながら徐々に添加し、複合分散液を得た。

【0040】この複合分散液を、回転円盤噴霧方式で200℃の熱風中に噴霧して加熱し、ゲル化が実質的に終了した時点で球状シリカ粒子を回収した。ゲル化が実質的に終了した時点での熱風の、温度は70℃、相対湿度は50%であった。これを、再度水に分散し、アンモニア水でpH8に調整し、60℃で1時間保持して熟成した。硫酸でpH3に調整した後、脱塩水で洗浄、120℃で2時間乾燥した。

【0041】この結果得られたシリカ粒子は多数の微細なシリカ粒子が凝集した中実の球状体で、表面に陥没や亀裂の存在は認められなかった。得られたシリカ粒子の平均粒子直径は41 μmであり、比表面積は620 m<sup>2</sup>/gであった。シリカ粒子の中から粒子直径50 μmの

粒子を選び出して測定した引張り強度Sは4.31 MPaであった。なお、粒子直径50 μmのときのS<sub>t</sub>の値は8.73 MPaである。

【0042】「例2（実施例）」平均粒子直径5 μm、細孔容積0.55 cm<sup>3</sup>/g、比表面積750 m<sup>2</sup>/gのシリカゲルを固形分40重量%になるように水に分散し、0.5 mm径のジルコニアビーズを充填した媒体攪拌ミルで湿式粉碎し、平均粒子直径が0.4 μmのシリカゲルを含む分散液を得た。

【0043】この分散液20 kgに、25重量%の硫酸溶液1.88 kgを加えた。次に、SiO<sub>2</sub>濃度23.36%、Na<sub>2</sub>O濃度7.83%のケイ酸ナトリウム溶液1.71 kgを脱塩水600 gで希釈して、前記の硫酸を添加した分散液に強力に攪拌しながら徐々に添加して、複合分散液を得た。この複合分散液のpHは2.4であった。

【0044】この複合分散液を二流体ノズルにより、150℃の熱風中に噴霧して加熱し、ゲル化が実質的に終了した時点で球状シリカ粒子を回収した。ゲル化が実質的に終了した時点での熱風の、温度は70℃、相対湿度は40%であった。これを、再度水に分散し、アンモニア水でpH8に調整し、60℃で1時間保持して熟成した。硫酸でpH3に調整した後、脱塩水で洗浄、120℃で2時間乾燥した。

【0045】この結果得られたシリカ粒子は多数の微細なシリカ粒子が凝集した中実の球状体で、表面に陥没や亀裂の存在は認められなかった。得られたシリカ粒子の平均粒子直径は19 μmであり、比表面積は590 m<sup>2</sup>/gであった。シリカ粒子の中から粒子直径20 μmの粒子を選び出して測定した引張り強度Sは15.7 MPaであった。なお、粒子直径20 μmのときのS<sub>t</sub>の値は21.5 MPaである。

【0046】「例3（比較例）」媒体攪拌ミルによる粉碎を行わず、平均粒子直径5 μmのシリカゲルのそのまま用いたこと以外は、例2と同様にして複合分散液を得た。この複合分散液を、例1と同様の条件で液滴化して加熱した。得られたシリカ粒子は、球状ではなく不定形であった。ゲル化が実質的に終了した時点での熱風の、温度は80℃、相対湿度は30%であった。

【0047】得られたシリカ粒子の平均粒子直径は220 μmであり、比表面積は750 m<sup>2</sup>/gであった。シリカ粒子の中から粒子直径220 μmの粒子を選び出して測定した引張り強度Sは0.10 MPaであった。なお、粒子直径220 μmのときのS<sub>t</sub>の値は0.05 MPaである。

【0048】「例4（比較例）」例2で得られた複合分散液を同様にして液滴化し、150℃の熱風中に噴霧して加熱し、ゲル化が実質的に終了した時点で球状シリカ粒子を回収した。ゲル化が実質的に終了した時点での熱風の、温度は110℃、相対湿度は2%であった。得ら

れたシリカ粒子は球状であったが、中空粒子が多く、亀裂が存在した。

【0049】〔オレフィンの重合速度の評価〕オレフィンの重合速度の評価は、特開昭52-48583記載の方法に準拠して次のように行った。固形物含有量基準でCrが1.2重量%になるように、球状シリカ粒子とクロム酸水溶液を混合し乾燥する。これを、760℃5時間で活性化する。得られた担持触媒とイソブタンを反応器に入れ、110℃、3.5気圧に保持し、エチレンガスを導入し重合を行う。90分間反応させたのち、生成したポリエチレンの重量を測定して各触媒の重合速度を求める。

【0050】例1の球状シリカ粒子を担体として用いたオレフィン重合触媒の重合速度を100として、各シリカ粒子を担体として用いた触媒の重合速度を求めた。例1で得た球状シリカ粒子、例2で得た球状シリカ粒子、市販の球状シリカ粒子Aおよび市販の球状シリカ粒子B

粒子	平均粒子直径 ( $\mu\text{m}$ )	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	S (MPa)	S <sub>t</sub> (MPa)
A	55	306	1.51 (46 $\mu\text{m}$ )	9.86 (46 $\mu\text{m}$ )
B	112	306	2.75 (82 $\mu\text{m}$ )	3.35 (82 $\mu\text{m}$ )

#### 【0054】

【発明の効果】本発明の球状シリカ粒子凝集体は、低強度で、比表面積が大きく、中実で、陥没や亀裂がない。したがって、触媒、触媒担体のみならず、化粧品、塗料などの充填剤をはじめ、中実かつ表面に陥没や亀裂のないシリカ粒子として広く使用できる。本発明の製造方法は、このような有益な球状シリカ粒子凝集体を好ましく

をそれぞれ使用し、前記オレフィンの重合速度の評価方法にしたがって得た重合速度の比較を、表1に示す。

#### 【0051】

【表1】

例1の球状シリカ粒子	100
例2の球状シリカ粒子	96
市販品A	57
市販品B	48

【0052】なお、比較のため用いた市販の球状シリカ粒子AおよびBの平均粒子直径、比表面積、粒子の引張り強度は表2のとおりであった。表2において、( )内の数値は、SまたはS<sub>t</sub>を求めるときの球状シリカ粒子の粒子直径である。

#### 【0053】

【表2】

得ることができる。

【0055】本発明の球状シリカ粒子凝集体は、オレフィン重合触媒担体として用いると、オレフィンの重合活性が高いので、重合速度が速くなりかつ生成するポリマー粒子も大きいのが得られる。また、オレフィン重合以外の触媒、触媒担体としても好適に使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 日下 良  
千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 4G072 AA28 BB07 CC13 DD02 DD03  
DD04 DD05 GG01 GG03 HH19  
HH21 JJ13 JJ15 LL06 LL07  
MM01 MM02 MM31 MM32 PP17  
RR06 RR12 TT01 TT05 UU17  
4J015 EA10